

PCT

WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION
International Bureau

INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification ⁶ : A01N 25/30, 25/14		A1	(11) International Publication Number: WO 98/35553
			(43) International Publication Date: 20 August 1998 (20.08.98)
(21) International Application Number: PCT/GB98/00459 (22) International Filing Date: 13 February 1998 (13.02.98) (30) Priority Data: 9703054.8 14 February 1997 (14.02.97) GB (71) Applicant (for all designated States except US): IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC [GB/GB]; Imperial Chem- ical House, Millbank, London SW1P 3JF (GB). (72) Inventors; and (75) Inventors/Applicants (for US only): REEKMANS, Steven, Irene, Jozef [BE/BE]; Dejonker Straat 51, B-1060 Brussels (BE). AUDA, Mahroussa [EG/BE]; Stijn Streuvelsstraat 6, B-9051 Sint Denijs Westrem (BE). HARTMANN, Frank, Dirk, Jozef [BE/BE]; Mellesteenweg 10, B-9230 Wetteren (BE). (74) Agent: ROBERTS, Jonathan, Winstanley; ICI Group Intellec- tual Property, The Heath, Runcorn, P.O. Box 11, Cheshire WA7 4QE (GB).		(81) Designated States: AU, BR, CA, CN, ID, JP, KR, MX, NZ, SG, TR, US, European patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Published <i>With international search report. Before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of the receipt of amendments.</i>	
(54) Title: AGROCHEMICAL SURFACTANT COMPOSITIONS			
(57) Abstract			
<p>Aqueous agrochemical compositions of dispersed phase agrochemicals, particularly phytoactives, such as growth regulators and/or herbicides, or pesticides, such as insecticides, fungicides, or acaricides, include as adjuvant a branched primary alcohol alcoxylate of the formula (I): $[\text{CH}_3.(\text{CH}_2)_n][\text{CH}_3.(\text{CH}_2)_m] \cdot \text{CH} \cdot [(\text{CH}_2)_p \cdot \text{O} \cdot (\text{AO})_q \cdot \text{H}]$ where n, m, p, AO and q have defined meanings. In the compositions the agrochemical can be present as dispersible granules or dissolved or dispersed in an oil. The compositions can be concentrates or diluted sprayable compositions. A particularly convenient form of composition is as dispersible granules.</p>			

FOR THE PURPOSES OF INFORMATION ONLY

Codes used to identify States party to the PCT on the front pages of pamphlets publishing international applications under the PCT.

AL	Albania	ES	Spain	LS	Lesotho	SI	Slovenia
AM	Armenia	FI	Finland	LT	Lithuania	SK	Slovakia
AT	Austria	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Senegal
AU	Australia	GA	Gabon	LV	Latvia	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaijan	GB	United Kingdom	MC	Monaco	TD	Chad
BA	Bosnia and Herzegovina	GE	Georgia	MD	Republic of Moldova	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tajikistan
BE	Belgium	GN	Guinea	MK	The former Yugoslav Republic of Macedonia	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Greece			TR	Turkey
BG	Bulgaria	HU	Hungary	ML	Mali	TT	Trinidad and Tobago
BJ	Benin	IE	Ireland	MN	Mongolia	UA	Ukraine
BR	Brazil	IL	Israel	MR	Mauritania	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Iceland	MW	Malawi	US	United States of America
CA	Canada	IT	Italy	MX	Mexico	UZ	Uzbekistan
CF	Central African Republic	JP	Japan	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Netherlands	YU	Yugoslavia
CH	Switzerland	KG	Kyrgyzstan	NO	Norway	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Democratic People's Republic of Korea	NZ	New Zealand		
CM	Cameroon	KR	Republic of Korea	PL	Poland		
CN	China	KZ	Kazakhstan	PT	Portugal		
CU	Cuba	LC	Saint Lucia	RO	Romania		
CZ	Czech Republic	LI	Liechtenstein	RU	Russian Federation		
DE	Germany	LK	Sri Lanka	SD	Sudan		
DK	Denmark	LR	Liberia	SE	Sweden		
EE	Estonia			SG	Singapore		

Agrochemical Surfactant Compositions

This invention relates to agrochemical compositions including adjuvants, and in particular to compositions which contains at least one adjuvant surfactant and a dispersed phase agrochemical.

Agrochemical adjuvants are compounds or mixtures of compounds, which often are or include surfactants, used in the agrochemical industry to enhance the activity or effectiveness of an agrochemical in a formulation. We use the phrase "adjuvant surfactant" to refer to surfactants which have (alone or in combination with other materials) adjuvant effects in agrochemical formulations.

The present invention is directed to compositions including adjuvant surfactants, and specifically to branched primary alcohol alkoxylates, which have interesting adjuvant activity. The adjuvant surfactants can be included in agrochemical formulations by inclusion in agrochemical concentrates or they can be included in spray formulations by tank mixing.

The present invention accordingly provides an aqueous agrochemical composition which includes a dispersed phase agrochemical and as an adjuvant a branched primary alcohol alkoxylate of the formula (I):



where

n and m are each independently from 1 to 13; and p is 1 or 2; such that n+m+p is from 8 to 18;

AO is an alkylene oxide residue having from 2 to 4 carbon atoms and is particularly an ethylene oxide residue, a propylene oxide residue or a mixture of ethylene oxide and propylene oxide residues; and

q is from 2 to 30.

We use the phrase "dispersed phase agrochemical" to refer to a material which has agrochemical activity and which is substantially insoluble in water and is used in the form a dispersion of particles of or including the solid or liquid agrochemical in water. Solid dispersed particles can be of the agrochemical itself or of the agrochemical supported on mixed with other solid (insoluble) material(s). Similarly, liquid dispersed particles can be of the agrochemical itself or of the agrochemical dissolved or dispersed (as a solid or as a solution in a second non-aqueous internal liquid phase) in a non-aqueous liquid. The aqueous formulations containing dispersed agrochemical are typically applied to plants, or the immediate environment of plants e.g. the soil around the plants, by spraying.

- 2 -

We refer to various types of compositions and formulations. "Agrochemical compositions" are compositions including an active agrochemical and refers all forms of compositions including concentrates and spray formulations. "Spray formulations" are aqueous agrochemical formulations including all the components which it is desired to apply to the plants or their environment in a form and at a concentration (dilution) appropriate for spraying. Spray formulations can be made up by simple dilution of concentrates containing desired components (other than water), or by mixing of the individual components, or a combination of diluting a concentrate and adding further individual components or mixtures of components. Typically such end use mixing is carried out in the tank from which the formulation is sprayed or a holding tank for filling the spray tank and commonly such mixing and mixtures are called tank mixing and tank mixtures. "Agrochemical concentrates" are agrochemical compositions, which may be aqueous or non-aqueous, which are designed to be diluted with water (or a water based liquid) to form the corresponding spray formulations and include such compositions in liquid form such as solutions, emulsions or dispersions and in solid form, especially in water dispersible solid form, such as granules or powders. "Emulsifiable concentrates" are liquid "agrochemical concentrates" including the active agrochemical in solution or dispersion, usually also including dispersant and/or emulsifier surfactant, which readily emulsify on dilution in water, typically with no more than gentle stirring.

In compounds of the formula (I), n and m are desirably each independently at least 2 and not more than 12, p is desirably 1 and the total number of carbon atoms in the branched alkyl residue is desirably from 8 to 18, particularly 10 to 14 and especially is 12 (corresponding to n+m+p from 5 to 15, particularly 7 to 11 and especially 9). The alkylene oxide groups are desirably all ethylene oxide residues or mixtures of ethylene oxide and propylene oxide residues, desirably having a molar ratio of ethylene oxide residues to propylene oxide residues of from 1:5 to 10:1. When the alkylene oxide residues are mixed ethylene oxide and propylene oxide residues, the polyoxy-alkylene chain can be a random or block copolymeric chain. Within the range 2 to 30, q is desirably 5 to 20 and generally q is larger where the number of carbon atoms in the branched alkyl residue is larger. The number of units in the polyoxyalkylene chain, 'q', is an average value and may be non-integral.

The alkoxyate compounds of the formula (I) used in this invention can be made by alkoxylation of the corresponding branched primary alcohols under conventional alkoxylation conditions, typically under alkali catalysis, particularly alkoxide catalysis e.g. using NaOH or KOH to form alkoxide (*in situ*). The branched primary alcohols can be substantially wholly branched alcohols as can be made by the guerbet process e.g. 2-butyloctanol, 2-butyldecanol, 2-butyldodecanol, 2-hexyloctanol, 2-hexyldecanol, 2-hexyldodecanol and 2-octyldecanol; or they can be mixtures of the

- 3 -

above branched primary alcohols with linear primary alcohols, containing similar numbers of carbon atoms, such as can be made by the oxo process starting with internal olefins. The proportion of branched primary alcohol of the formula (I) in the alcohol used as the starting material for alkoxylation is desirably at least 40% and more usually at least about 50%.

Where the agrochemical is present in the aqueous end use formulation as solid particles, most usually it will be present as particles mainly of active agrochemical. However, if desired, the active agrochemical can be supported on a solid carrier.

Where the dispersed phase is a non-aqueous liquid, it will typically be an oil. The oil may be or include a mineral oil, including aliphatic (paraffin) mineral oils and aromatic mineral or synthetic oils, such as those sold under the trade name Solvesso; an optionally hydrogenated vegetable oil, such as an optionally hydrogenated cotton seed oil, linseed oil, mustard oil, neem oil, niger seed oil, oiticica oil, olive oil, palm oil, palm kernel oil, peanut oil, perilla oil, poppy seed oil, rape seed oil, safflower oil, sesame oil, or soybean oil; an ester oil (a synthetic ester oil), especially a C_{1-6} ester of a C_{8-22} fatty acid, especially a C_{12-18} fatty acid, or a mixture of esters, such as methyl laurate, heptadecanoate, heptadecenoate, heptadecadienoate, stearate or oleate, and in particular methyl laurate and oleate; *N*-methylpyrrolidone; or an isoparaffin; or a mixture of such oils.

The adjuvant surfactant of the formula (I) will typically be used in an amount in proportion to the amount of the active agrochemical. In spray formulations (typically at a spray application rate of from 10 to 500 l.ha⁻¹) typical agrochemical concentrations are in the range from about 0.001 to about 1% by weight of the spray formulation and in such systems the adjuvant surfactant will typically be used at a concentration of from 0.01 to 2%, more usually from 0.03 to 0.5%, by weight of the spray formulation, approximately corresponding to a ratio of adjuvant to active agrochemical of from about 1:10 to about 500:1. This ratio range will generally be maintained for concentrate forms of formulations e.g. where the adjuvant is included in a dispersible liquid concentrate or dispersible solid granule formulation. However, in using such concentrates, it is possible to add further components, including adjuvants, in tank mixing.

In solid dispersible granules, the proportion of adjuvant will depend on the extent to which relatively inert materials are used to provide the solid structure, but will typically be from 5 to 50% by weight of a dispersible agrochemical granule containing about 1 to 80% by weight of active agrochemical.

- 4 -

In liquid concentrates, particularly emulsifiable concentrates, the proportion of adjuvant will depend on the solubility of the components in the liquid carrier. Typically, the concentration of adjuvant in such a concentrate will be from 1 to 20% by weight in a concentrate containing from 0.2 to 10% by weight of active agrochemical. In some cases the agrochemical is itself a liquid and the concentration of active material in this case can be much higher e.g. up to 90% (in effect the neat material typically including the adjuvant surfactant and usually also emulsifier or dispersant).

The spray formulations will typically have a pH within the range from moderately acid e.g. about 3 to moderately alkaline e.g. about 10, and particular near neutrality, for example 6 to 8. More concentrated formulations will have similar degrees of acidity/alkalinity, but as they may be largely non-aqueous, pH is not necessarily an appropriate measure of this.

The agrochemical composition may include viscosity modifiers, particularly used in emulsifiable concentrates, and/or formulation stabilisers. Known viscosity modifier materials include commercially available water soluble or miscible gums, e.g. xanthan gums, and/or cellulose, e.g. carboxy-methyl, ethyl or propylcellulose. When used, these are typically used in at from 0.01 to 5% by weight of the total composition (usually the concentrate).

The agrochemical composition may include solvents (other than water) such as monopropylene glycol, oils which can be vegetable or mineral oils such as spray oils (oils included in spray formulations as non-surfactant adjuvants), associated with the adjuvant surfactant. Such solvents may be included as a solvent for the adjuvant surfactant and/or as a humectant e.g. especially propylene glycol. When used such solvents will typically be included in an amount of from 5 to 500%, desirably 10 to 100%, by weight of the adjuvant surfactant. Such combinations can also include salts such as ammonium chloride and/or sodium benzoate and or urea especially as gel inhibition aids.

Particularly when the dispersed phase agrochemical is used in the form of a solution or dispersion in a non-aqueous water immiscible liquid, and particularly in an emulsifiable concentrate, the agrochemical composition will include one or more dispersants and or emulsifiers. These can be conventional surfactant materials as are well known in the art and may be non-ionic, amphoteric, cationic or anionic or combinations of such surfactants. Such materials will typically be included in an amount so as to give a concentration in the spray formulation of from 1 to 30% by weight of the dispersed phase of the spray formulation. As they are included to enhance dispersion, particularly of oily materials e.g. carrier oils, such surfactants may be or include oil soluble surfactants which

- 5 -

may be present in a water containing composition, including a spray formulation, between an oil phase and an aqueous phase.

The agrochemical compositions may also include preservatives and/or anti-microbials such as organic acids or their esters or salts such as ascorbic e.g. ascorbyl palmitate, sorbic e.g. potassium sorbate, benzoic e.g. benzoic acid and methyl and propyl 4-hydroxybenzoate, propionic e.g. sodium propionate, phenol e.g. sodium 2-phenylphenate; 1,2-benzisothiazolin-3-one; or formaldehyde as such or as paraformaldehyde; or inorganic materials such as sulphurous acid and its salts, typically in amounts of 0.01 to 1% by weight of the composition and/or antifoam agents e.g. polysiloxane antifoam agents, typically in amounts of 0.005 to 1% by weight of the spray composition.

Other adjuvants, particularly surfactant adjuvants, may be included in the compositions and formulations of and used in this invention. Examples include linear alcohol alkoxylates (as may be present in materials made for use in this invention derived from linear alcohols in the starting materials); alkylpolysaccharides (more properly called alkyl oligosaccharides); fatty amine ethoxylates e.g. coconut alkyl amine 2EO; sorbitan and sorbitol ethoxylate derivatives, such as those sold under the trade name Tween by ICI Surfactants; and derivatives of alk(en)yl succinic anhydride, in particular those described in PCT applications WO 94/00508 A and WO 96/16930 A. When used such other adjuvants will typically be used in a ratio of adjuvant surfactant of the formula (I) to the other adjuvant surfactant of 1:10 to 10:1, particularly 5:1 to 1:1 and especially about 3:1.

An increasingly attractive presentation of agrochemical formulations is as solid particles or granules which can be readily dispersed in water to give an application formulation. Plainly it would be desirable to have an adjuvant which could be included in such granular formulations or which can itself be formulated as a dispersible granule, thus enabling the preparation of an agrochemical formulation including an adjuvant by simple mixing of the solid granules (always taking care to avoid undue separation of the solid e.g. arising from density or particle size differences). The surfactant adjuvants of the formula (I) can be formulated in such solid forms. In particular, the adjuvants used in this invention can be formulated to produce water dispersible granules by forming adducts with urea. The invention accordingly includes a water dispersible adduct of a compound of the formula (I) with urea. The adducts with urea are believed to be clathrates (cage compounds) and can be formed by forming a liquid co-melt of the alcohol alkoxylate of the formula (I) with urea and optionally with water and cooling the co-melt to form a solid. To form granular material directly it is desirable to form the co-melt into particles and then to cool it e.g. by spray cooling, particularly by spraying the co-melt into a vessel having a relatively cool gaseous atmosphere and allowing the

- 6 -

spray particles to fall under gravity, being cooled by the gaseous atmosphere so that the particles solidify before they reach the base of the vessel. Such particles often take the form of pills.

The solid granules of urea adduct will typically have a ratio of urea to surfactant adjuvant of the formula (I) of from 1:2 to 5:1, particularly 1:1 to 3:1, by weight. As such, even without other components, the granules of adjuvant urea adduct are useful in the formulation of solid/granular agrochemical systems by direct mixing with granular agrochemical active compositions. In use in this way the adjuvant adduct granules will typically be added to water in an amount to provide the desired concentration of adjuvant in the spray formulation, similarly the agrochemical granules will be used in a corresponding amount. The ratio of adjuvant adduct granules to active agrochemical granules will depend on the respective concentrations in the granules as used.

The granules may also include other components of the agrochemical formulation, including the active agrochemical. When the granules contain an active agrochemical the proportion of active agrochemical will typically be from 1 to 30% by weight of the granule. Other possible components of the granules include:

binders, particularly binders which are readily water soluble to give low viscosity solutions at high binder concentrations, such as polyvinylpyrrolidone; polyvinyl alcohol; carboxymethyl-cellulose; gum arabic; sugars e.g. sucrose or sorbitol; starch; sucrose and alginates, diluents, absorbents or carriers such as carbon black; talc; diatomaceous earth; kaolin; aluminium, calcium or magnesium stearate; sodium tripolyphosphate; sodium tetraborate; sodium sulphate; sodium, aluminium and mixed sodium-aluminium silicates; and sodium benzoate, disintegration agents, such as surfactants, materials that swell in water, for example carboxymethylcellulose, collodion, polyvinylpyrrolidone and microcrystalline cellulose swelling agents; salts such as sodium or potassium acetate, sodium carbonate, bicarbonate or sesquicarbonate, ammonium sulphate and dipotassium hydrogen phosphate; wetting agents such as alcohol ethoxylate and alcohol ethoxylate/propoxylate wetting agents; dispersants such as sulphonated naphthalene formaldehyde condensates and acrylic copolymers such as the comb copolymer having capped polyethylene glycol side chains on a polyacrylic backbone available from ICI Surfactants under the trade name Atlox 4913; and antifoam agents, typically at a concentration of from 1 to 10% by weight of the granule;

The spray formulation of adjuvant and active dispersed phase agrochemical in water at application concentration of and used in this invention can be made by a variety of methods. Thus:

- 7 -

- i a liquid concentrate containing the active dispersed phase agrochemical dissolved or dispersed in a non-aqueous, water immiscible liquid and optionally including an adjuvant surfactant of the formula (I) can be dispersed into water;
- ii a liquid concentrate containing the active dispersed phase agrochemical dissolved or dispersed in a non-aqueous, water miscible liquid, such as *N*-methylpyrrolidone, and optionally including an adjuvant surfactant of the formula (I) can be dispersed into water (thus precipitating or dispersing the dispersed phase agrochemical in the water);
- iii a solid granular concentrate of or containing the active dispersed phase agrochemical and optionally including an adjuvant surfactant of the formula (I) can be dispersed into water; or
- iv the adjuvant surfactant of the formula (I) can be dispersed into the application formulation, before, at the same time as or after dispersion of the active dispersed phase agrochemical. In this case, the adjuvant surfactant can be the material itself a solution in a solvent (which may be water or a non-aqueous solvent) or a solid granule containing the adjuvant surfactant, in particular a urea adduct of the adjuvant surfactant.

When concentrates (solid or liquid) are used as the source of active agrochemical and/or adjuvant to form the spray formulations the concentrates will typically be diluted with from 10 to 10,000, particularly 30 to 1,000, times the total weight of the agrochemical, adjuvant and any carrier solvent or diluent in the concentrate of water to form the spray formulation for spray application to crops. The invention accordingly includes a spray formulation including at least one dispersed phase agrochemical and as an adjuvant a branched primary alcohol alkoxylate of the formula (I). The spray formulation of the invention may be made by dilution of a concentrate as described above.

The invention further includes a method of treating plants using spray formulations including at least one dispersed phase agrochemical and as an adjuvant a branched primary alcohol alkoxylate of the formula (I). The agrochemical may be one or more phytoactives, for example growth regulators and/or herbicides, and/or pesticides, for example insecticides, fungicides or acaricides. Accordingly the invention further includes method of use including:

- i a method of killing or inhibiting vegetation by applying to the vegetation, or the immediate environment of the vegetation e.g. the soil around the vegetation, a spray formulation including at least one dispersed phase agrochemical which is one or more phytoactives, for example growth regulators and/or herbicides, and as an adjuvant a branched primary alcohol alkoxylate of the formula (I); and
- ii a method of killing or inhibiting pests of plants by applying to the plants or the immediate environment of the plants e.g. the soil around the plants, a spray formulations including at least one dispersed phase agrochemical which is one or more pesticides, for example

- 8 -

insecticides, fungicides or acaricides, and as an adjuvant a branched primary alcohol alkoxylate of the formula (I).

Examples of suitable dispersed phase agrochemicals include phytoactives, such as growth regulators and/or herbicides, for example acetochlor, alachlor, nicosulfuron, primisulfuron, prosulfocarb and trifluralin; or pesticides, such as insecticides, for example fenitrothion and propargite, fungicides, for example iprodione and propiconazole, or acaricides.

The following Examples illustrate the invention. All parts and percentages are by weight unless otherwise stated.

Materials

Agrochemicals

Logran	25% wt active triasulfuron dispersible granules, <i>ex Ciba</i>
Allegro	a liquid fungicide formulation containing kresoximm-methyl (125 g.l^{-1}) and epoxyconazole (125 g.l^{-1}) <i>ex BASF</i>
Titus	25% wt active rimsulfuron dispersible granules <i>ex DuPont</i>
Cameo	75% wt active tribenuron-methyl dispersible granules, <i>ex DuPont</i>

Conventional Adjuvants

Trend 90	isodecyl alcohol ethoxylate <i>ex DuPont</i>
Synperonic 13/9	tridecanol 9EO alcohol ethoxylate <i>ex ICI Surfactants</i>
Atplus 435	Alkylpolysacharide adjuvant <i>ex ICI Surfactants</i>
NP8	nonyl phenol 8-ethoxylate

Branched primary alcohols

AL1	2-butyloctanol made by the guerbet process
AL2	mixture of primary alcohols mainly having 12 to 15 carbon atoms and containing about 50% monobranched primary alcohol and about 50% linear primary alcohol made by the oxo process from internal olefin precursors

Branched primary alcohol alkoxylate adjuvant surfactants:

AS1	9-ethoxylate/3-propoxylate block copolymer of AL1
AS2	7-ethoxylate of AL1
AS3	8-ethoxylate of AL2
AS4	mixture of AS2 (70%) and monopropylene glycol (30%) by weight
AS5	9-ethoxylate of AL1
AS6	dispersible granules of AS5 and urea (see Example 3a)

General methods

Field tests were carried out on test plots using a completely randomised block design with 4 replicates. The spray volume used was 300 l.ha^{-1} . Control runs using adjuvant at 0.1% in water

- 10 -

(no active agrochemical) were run in each experimental sequence and showed that on their own they were not phytotoxic and have no agrochemical activity.

Example 1

Triasulfuron is a selective sulfonylurea herbicide which is known to have limited activity against weeds such as cleavers (*Galium aparine*) and ivy-leaved speedwell (*Veronica hederifolia*), in particular giving low necrosis (killing) rates. In such a situation, it is an important benefit if the herbicide can limit the growth of the weeds (inhibition) e.g. by use of an adjuvant. In this Example, the effect of adjuvants on the activity of triasulfuron against *G aparine* and *V hederifolia* growing naturally as weeds in winter wheat was examined. Treatment formulations were made up using a dispersion of triasulfuron at a concentration of 3.3% by weight (0.83% by weight of active). Various adjuvants were added to the dilute dispersion at a concentration of 0.1% by weight and control runs including no adjuvant. The plots were sprayed at a dose rate of active triasulfuron of 25 g.ha⁻¹.

Chlortoluron (1500 g.ha⁻¹) had been used as a pre-emergence herbicide. *G aparine* and *V hederifolia* were used in evaluating herbicidal activity because of their regular distribution. The herbicidal effect on the weeds and any crop damage were evaluated visually 1, 2, 5 and 7 weeks after treatment and the extent of inhibition, chlorosis and necrosis expressed as percentages of plants affected. The results of the runs using no adjuvant and those for combined adjuvants and herbicide are set out in Table 1 below.

Table 1

Adjuvant	<i>Veronica hederifolia</i> (5 weeks)			<i>Galium aparine</i> (5 weeks)		
	Inhibition	Chlorosis	Necrosis	Inhibition	Chlorosis	Necrosis
none	40	10	10	50	30	10
Atplus 435	60	50	20	-	-	-
NP8	60	40	30	40	30	10
AS2	70	50	20	60	50	20

These data indicate that the inclusion of AS2 as an adjuvant gave good growth inhibition of *G aparine* and *V hederifolia*. It was superior to the other adjuvants and markedly superior to the control runs using no adjuvants.

Example 2

This Example shows the effectiveness of the adjuvants in obtaining enhanced effectiveness of agrochemicals at lower than usual application rates. Tests were run to examine the activity of fungicides against powdery mildew (*Erysiphe graminis*) and leaf spot (*Septoria tritici*) in wheat. The

- 11 -

tests were carried out using a completely randomised block design with 4 replicates on a clay soil. An advance crop of maize was grown as a sowing density of 400 kernels.m², a nitrogen fertiliser application of 68 kg.ha⁻¹, a herbicide application of Defi + AZ 500 + Prodix at (5 l + 150 ml + 1.5 l).ha⁻¹ (respectively) and using Meteor at 2 l.ha⁻¹ as growth regulator. The subsequent wheat crop was subject to adventitious infection of *S tritici* and *E graminis* and were spray treated with the fungicidal sprays set out below.

The spray formulation was made up to contain 0.042% active fungicides (equivalent to an application rate of Allegro of 1 l.ha⁻¹. When used, adjuvants were incorporated in the tank mix at 0.1% of the spray. Tests were run using:

- the fungicide (no adjuvant) at its normal application rate (250 g.ha⁻¹ total actives)
- the fungicide (no adjuvant) at 75% of its normal application rate
- the fungicide at 75% of its normal application rate plus 0.1% (on spray) of adjuvant
- untreated control

The effect of the treatments was assessed visually. For *S tritici* the leaves were observed separately and the percentage of the area of infected 2nd and 3rd leaves was determined. For *E graminis* the percentage infection was assessed. When the crop was sprayed, only a very slight infection was apparent. The results are set out in Table 2 below.

Table 2

Treatment	<i>S tritici</i>		<i>E graminis</i>
	2nd leaf	3rd leaf	
NAR	5.8	13.3	50
75% NAR	5	13.3	27
75% NAR + 0.1% AS1	2.5	5.8	10
75% NAR + 0.1% AS2	4.2	8.3	10
75% NAR + 0.1% AS4	6.7	11.7	10
Untreated control	18.3	28.3	50

In general, the level of infection was low and the relatively dry growing conditions meant that even the fungicide alone at 75% NAR gave good results. Even so, the inclusion of the adjuvants gave better disease control for both fungus infections. The combinations using the adjuvants AS1 and AS2 gave particularly good results in suppressing *S tritici* as well as *E graminis*.

Example 3a

This Example illustrates the production of a urea adduct of a surfactant adjuvant of the formula (I). Adjuvant AS5 (120 g) and urea (180 g) were heated together at 140°C to form a homogeneous co-melt which was sprayed into an air atmosphere at ambient temperature to cool and solidify it. The product adduct (300 g) was collected as solid granules having an average particle size of 0.2 to 2 mm containing 60% by weight urea and 40% by weight AS5. The granules were readily dispersible into water on mixing and simple stirring to give a solution of surfactant adjuvant in water at a concentration of 0.1% by weight.

Example 3b

This Example illustrates the formulation of the adjuvants as solids which can be mixed with the active in solid form or added to a tank mix (including the urea adduct made in Example 3a). The agricultural target was the control of *Echinochloa crus-galli* in growing maize using Titus dry granules. The spray was made up containing 0.0033% active rimsulfuron - equivalent to an application rate of 40 g.ha⁻¹. Adjuvant AS1 was added as adjuvant to the tank mix at 0.1% on the spray and adjuvant AS6 was added as a dry granule with the Titus granules to the water in the spray tank. The test plots were assessed visually 2, 3 and 4 weeks after spraying on a 0 to 100 % linear scale (0= no effect; 100= complete weed control)

Because the sulfonylurea herbicide is a post-emergence selective herbicide especially used to control specific weeds which escape from traditional herbicides, a pre-emergence soil-applied herbicide was used to obtain better general control. The results are set out in Table 3 below

Table 3

Adjuvant	% control of <i>E crus-galli</i>		
	2 weeks	3 weeks	4 weeks
Untreated	0	0	0
None	20	38	55
Synperonic 13/9	29	59	74
Trend 90	28	55	71
AS1	25	49	70
AS6	30	65	74

With rimsulfuron as active, adjuvant AS1 gave the best performance against *E crus-galli*. The solid adjuvant, AS6 gave excellent control, especially as the product contains only 40% active adjuvant.

Example 4

This Example shows the effectiveness of the adjuvants in the use of Cameo (tribenuron-methyl) as a herbicide in the control of *Veronica hederifolia* in winter wheat under field conditions. The spray solution contained 0.015% by weight tribenuron-methyl and 0.1% adjuvant added to the tank mix. The effectiveness of the herbicides was assessed visually by the % growth reduction of the weeds as compared with untreated weeds. The results are given in Table 4 below.

The uptake of the active herbicide into the leaves of the *V hederifolia* was assessed from samples taken immediately, 1 and 4 hours after spraying. 50 g of plants were taken at random over the replicate plots and cut off just above the soil surface. The leaves were rinsed with 50 ml distilled water and the washings used to assay for the herbicide present on the leaf surface and the washed leaves were then rinsed in 50 ml chloroform to dissolve the waxy leaf cuticle. Assay of the active herbicide was carried out by HPLC. The amount of active herbicide detected in the wax cuticle [expressed as $\mu\text{g}(\text{adjuvant}).\text{g}(\text{leaf})^{-1}$] is included in Table 4.

Table 4

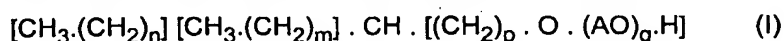
Adjuvant	Inhibition (%)	Time (h)	amount ($\mu\text{g}.\text{g}^{-1}$ leaf)
none	18	0	n.d.*
		1	0.001
		4	0.005
NP8	33	-	-
AS2	41	0	n.d.*
		1	0.080
		4	0.120

*n.d. : not detectable (<0.001)

These data show that the active ingredient is absorbed the wax layer of *V hederifolia* after 4 hours, but with the commercial formulation (Cameo) this accumulation was very limited. The inclusion of the adjuvants enhanced the accumulation of the active in the wax.

Claims

- 1 An aqueous agrochemical composition which includes a dispersed phase agrochemical and as an adjuvant a branched primary alcohol alkoxylate of the formula (I):



where

n and m are each independently from 1 to 13; and p is 1 or 2; such that n+m+p is from 8 to 18;

AO is an alkylene oxide residue having from 2 to 4 carbon atoms; and

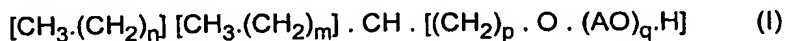
q is from 2 to 30.

- 2 An agrochemical composition as claimed in claim 1 wherein n and m are each independently at least 2 and not more than 12; p is 1 and the total number of carbon atoms in the branched alkyl residue is desirably from 10 to 14.
- 3 An agrochemical composition as claimed in either claim 1 or claim 2 wherein the alkylene oxide groups are all ethylene oxide residues or mixtures of ethylene oxide and propylene oxide residues; and q is 5 to 20.
- 4 An agrochemical composition as claimed in any one of claims 1 to 3 wherein the agrochemical is present in solid particles or dissolved or dispersed in an oil.
- 5 An agrochemical composition as claimed in any one of claims 1 to 4 wherein the weight ratio of adjuvant surfactant of the formula (I) to active agrochemical of from 1:10 to 500:1.
- 6 An agrochemical composition as claimed in claim 5 wherein the agrochemical is present in dispersible solid granules containing from 1 to 80% by weight of active agrochemical and the adjuvant surfactant of the formula (I) is present as from 5 to 50% by weight of the granules.
- 7 An agrochemical composition as claimed in claim 5 wherein the agrochemical is present in a liquid concentrate containing from 0.2 to 10% by weight of active agrochemical and from 1 to 20% by weight of the concentrate of an adjuvant surfactant of the formula (I).
- 8 An agrochemical composition as claimed in claim 5 in the form of a sprayable aqueous dispersion containing the agrochemical at a concentration of from 0.001 to about 1% by

- 15 -

weight of the spray formulation and adjuvant surfactant of the formula (I) in a concentration of from 0.01 to 2% by weight of the spray formulation.

- 9 A water dispersible agrochemical composition which includes a dispersed phase agrochemical and including a branched primary alcohol alkoxylate of the formula (I):



where

n and m are each independently from 1 to 13; and p is 1 or 2; such that n+m+p is from 8 to 18;

AO is an alkylene oxide residue having from 2 to 4 carbon atoms; and

q is from 2 to 30,

present as solid granules of a urea adduct, as an adjuvant.

- 10 A composition as claimed in claim 9 wherein the weight ratio of urea to surfactant adjuvant of the formula (I) is of from 1:2 to 5:1.
- 11 A composition as claimed in either claim 9 or claim 10 in which at least part of the active agrochemical is included in the urea adduct
- 12 An agrochemical composition as claimed in any one of claims 1 to 11 wherein the dispersed phase agrochemical is one or more of acetochlor, alachlor, nicosulfuron, primisulfuron, prosulfocarb, trifluralin, fenitrothion, propargite, iprodione and propiconazole.
- 13 A sprayable agrochemical composition which comprises at least one dispersed phase agrochemical and as an adjuvant a branched primary alcohol alkoxylate of the formula (I) as defined in any one of claims 1 to 3.
- 14 A method of treating plants which comprises applying to the plants, or the immediate environment of the plants a sprayable formulation as claimed in claim 13.
- 15 A method as claimed in claim 14 for killing or inhibiting vegetation by applying to the vegetation, or the immediate environment of the vegetation a spray formulation as claimed in claim 13 which includes at least one dispersed phase agrochemical which is one or more growth regulator(s) and/or herbicide(s).
- 16 A method as claimed in claim 14 for killing or inhibiting pests of plants by applying to the plants or the immediate environment of the plants a spray formulation as claimed in claim 13

- 16 -

which includes at least one dispersed phase agrochemical which is one or more insecticide(s), fungicide(s) or acaricide(s).

- 17 A method as claimed in any one of claims 14 to 16 in which the dispersed phase agrochemical is one or more of acetochlor, alachlor, nicosulfuron, primisulfuron, prosulfocarb, trifluralin, fenitrothion, propargite, iprodione and propiconazole.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/GB 98/00459

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 A01N25/30 A01N25/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 97 00010 A (MONSANTO COMPANY) 3 January 1997	1-8, 13-17
Y	* see the whole document*	9-12
Y	DATABASE CAPLUS DAVIS: "Solid adjuvants based on urea-surfactant adducts" XP002067870 AN 1996:668072 DN 125:320535 see abstract & ASTM SPEC. TECH. PUBL, 1996, pages 161-167, STP1268	9-12

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 June 1998

Date of mailing of the international search report

30/06/1998

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fort, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/GB 98/00459

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9700010 A	03-01-1997	AU 6386396 A US 5663117 A	15-01-1997 02-09-1997

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) —

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : A01N 25/30, 43/653, 43/88 // (A01N 43/653, 25:30) (A01N 43/88, 25:30)		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/35278 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 22. Juni 2000 (22.06.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/09528 (22) Internationales Anmeldedatum: 6. Dezember 1999 (06.12.99) (30) Prioritätsdaten: 198 57 963.2 16. Dezember 1998 (16.12.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RÖCHLING, Andreas [DE/DE]; Ludwig-Wolker-Strasse 5, D-40764 Langenfeld (DE). SUTY, Anne [FR/DE]; Gudrunstrasse 42, D-40764 Langenfeld (DE). REIZLEIN, Karl [DE/DE]; Morgengraben 6, D-51061 Köln (DE). RECKMANN, Udo [DE/DE]; Röntgenstrasse 18, D-50823 Köln (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.	
(54) Title: AGROCHEMICAL FORMULATIONS (54) Bezeichnung: AGROCHEMISCHE FORMULIERUNGEN <div style="text-align: center;"> $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}\begin{array}{c} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}\text{-CH}_2\text{-O-(PO-)}_8\text{-(EO-)}_6\text{-H} \quad (\text{I})$ $\text{-CH}_2\text{-CH}\begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad (\text{II})$ </div> (57) Abstract <p>The invention relates to novel agrochemical formulations comprised of a) at least one agrochemical active ingredient, b) of 2-ethyl-hexanol-alkoxylate of formula (I), wherein P represents formula (II), E represents -CH₂-CH₂-, and numbers 8 and 6 represent mean values, and c) optionally comprise additives. The invention also relates to a method for producing these formulations and to their use for applying the contained active ingredients.</p> (57) Zusammenfassung <p>Neue agrochemische Formulierungen, bestehend aus a) mindestens einem agrochemischen Wirkstoff, b) 2-Ethyl-hexanol-alkoxylat der Formel (I), worin P für die Formel (II) steht, E für -CH₂-CH₂- steht und die Zahlen 8 und 6 Durchschnittswerte darstellen, und c) gegebenenfalls Zusatzstoffe, ein Verfahren zur Herstellung dieser Formulierungen und deren Verwendung zur Applikation der enthaltenen Wirkstoffe.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshjan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CJ	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Agrochemische Formulierungen

Die vorliegende Erfindung betrifft neue agrochemische Formulierungen auf Basis bestimmter 2-Ethyl-hexanol-alkoxylate, ein Verfahren zur Herstellung dieser Formulierungen und deren Verwendung zur Applikation der enthaltenen agrochemischen Wirkstoffe.

Es sind bereits zahlreiche Formulierungen von Pflanzenbehandlungsmitteln bekannt, die Fettalkohol-ethoxylate als Netzmittel bzw. Penetrationsförderer enthalten (vgl. EP-A 0 579 052). Die Wirksamkeit dieser Zubereitungen ist gut. Nachteilig ist jedoch, daß beim Verrühren mit Wasser in manchen Fällen eine starke Schaumbildung eintritt.

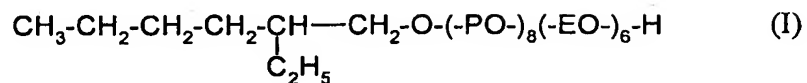
Weiterhin wurden schon Formulierungen von Agrochemikalien beschrieben, in denen Fettalkohol-propoxylate als Formulierungshilfsmittel vorhanden sind (vgl. US-A 3 673 087). Auch die Eigenschaften dieser Zubereitungen sind aber nicht immer ausreichend, da Propoxylate mit längerem Alkylteil in Wasser wenig löslich sind und deshalb zur Abscheidung neigen.

Bekannt ist außerdem, daß sich Gemische aus Fettalkohol-ethoxylaten und -propoxylaten sowie deren Copolymere als schaumarme Netzmittel zur Formulierung von Wirkstoffen im Pflanzenschutz einsetzen lassen (vgl. EP-A 0 681 865). In der Praxis lassen aber auch die Eigenschaften derartiger Zubereitungen in manchen Fällen zu wünschen übrig.

Es wurden nun neue agrochemische Formulierungen gefunden, die aus

a) mindestens einem agrochemischen Wirkstoff,

b) 2-Ethyl-hexanol-alkoxylat der Formel



5 worin

P für $\text{-CH}_2\text{-CH-}$ steht,
 $\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_3 \end{array}$

E für $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ steht und

10

die Zahlen 8 und 6 Durchschnittswerte darstellen,

und

15 c) gegebenenfalls Zusatzstoffen

bestehen.

20 Weiterhin wurde gefunden, daß sich die erfindungsgemäßen agrochemischen Formulierungen herstellen lassen, indem man

- mindestens einen agrochemischen Wirkstoff
- mit 2-Ethyl-hexanol-alkoxylat der Formel (I) sowie
- 25 - gegebenenfalls mit Zusatzstoffen

vermischt.

Schließlich wurde gefunden, daß sich die erfindungsgemäßen agrochemischen Formulierungen sehr gut zur Applikation der enthaltenen Wirkstoffe auf Pflanzen und/oder deren Lebensraum eignen.

5 Es ist als äußerst überraschend zu bezeichnen, daß die erfindungsgemäßen Formulierungen die in ihrer Zusammensetzung ähnlichsten vorbekannten Zubereitungen hinsichtlich ihrer Eigenschaften deutlich übertreffen. Im übrigen war aufgrund der technischen Lehre, die aus der EP-A 0 681 865 zu entnehmen ist, davon auszugehen, daß ein Gemisch verschiedener Alkoxylate benötigt wird, damit die resultierenden
10 Mittel allen Anforderungen der Praxis genügen. Im Gegensatz zu den Erwartungen ist das aber nicht der Fall. Speziell das Vorhandensein von 2-Ethyl-hexanol-alkoxylat der Formel (I) reicht aus, um Formulierungen mit dem gewünschten Eigenschaftsprofil zu erzeugen.

15 Die erfindungsgemäßen Formulierungen zeichnen sich durch eine Reihe von Vorteilen aus. So tritt beim Vermischen der erfindungsgemäßen Formulierungen mit Wasser nur eine sehr geringe Schaumbildung auf. Weiterhin begünstigen die Formulierungen die biologische Wirksamkeit der enthaltenen aktiven Komponenten. Vorteilhaft ist außerdem, daß in Wasser nur wenig lösliche Wirkstoffe in den erfindungsgemäßen Formulierungen und bei deren Verdünnen mit Wasser eine verminderte Neigung zur Kristallisation zeigen.
20

Die erfindungsgemäßen Formulierungen enthalten einen oder mehrere agrochemische Wirkstoffe. Unter agrochemischen Wirkstoffen sind hierbei alle zur Pflanzenbehandlung üblichen Substanzen zu verstehen. Vorzugsweise genannt seien Fungizide, Bakterizide, Insektizide, Akarizide, Nematizide, Herbizide, Pflanzenwuchsregulatoren, Pflanzennährstoffe und Repellents.
25

Als Beispiele für Fungizide seien genannt:

30 2-Aminobutan; 2-Anilino-4-methyl-6-cyclopropyl-pyrimidin; 2',6'-Dibromo-2-methyl-4'-trifluoromethoxy-4'-trifluoromethyl-1,3-thiazol-5-carboxanilid; 2,6-Dichloro-

- N-(4-trifluoromethylbenzyl)-benzamid; (E)-2-Methoximino-N-methyl-2-(2-phenoxy-phenyl) acetamid; 8-Hydroxychinolinsulfat; Methyl-(E)-2-{2-[6-(2-cyanophenoxy)--pyrimidin-4-yloxy]-phenyl}-3-methoxyacrylat; Methyl-(E)-methoximino[alpha-(o-tolyloxy)-o-tolyl]-acetat; 2-Phenylphenol (OPP),
- 5 Aldimorph, Ampropyfos, Anilazin, Azaconazol,
Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Binapacryl, Biphenyl, Bitertanol, Blasticidin-S,
Bromuconazole, Bupirimate, Buthiobate,
Calciumpolysulfid, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Chinomethionat
(Quinomethionat), Chloroneb, Chloropicrin, Chlorothalonil, Chlozolinat, Cufraneb,
- 10 Cymoxanil, Cyproconazole, Cyprofuram,
Dichlorophen, Diclobutrazol, Dichlofluanid, Diclomezin, Dicloran, Diethofencarb,
Difenoconazol, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazol, Dinocap, Diphenylamin,
Dipyrrithion, Ditalimfos, Dithianon, Dodine, Drazoxolon,
Edifenphos, Epoxyconazole, Ethirimol, Etridiazol,
- 15 Fenarimol, Fenbuconazole, Fenfuram, Fenitropan, Fenpiclonil, Fenpropidin, Fenpro-
pimorph, Fentinacetat, Fentinhydroxyd, Ferbam, Ferimzone, Fluazinam, Fludioxonil,
Fluoromide, Fluquinconazole, Flusilazole, Flusulfamide, Flutolanil, Flutriafol, Fol-
pet, Fosetyl-Aluminium, Fthalide, Fuberidazol, Furalaxyl, Furmecyclox,
Guazatine,
- 20 Hexachlorobenzol, Hexaconazol, Hymexazol,
Imazalil, Imibenconazol, Iminoctadin, Iprobenfos (IBP), Iprodion, Isoprothiolan,
Kasugamycin, Mancozeb, Maneb, Mepanipyrim, Mepronil, Metalaxyl, Metconazol,
Methasulfocarb, Methfuroxam, Metiram, Metsulfovax, Myclobutanil,
Nickeldimethyldithiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol,
- 25 Ofurace, Oxadixyl, Oxamocarb, Oxycarboxin,
Pefurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Pimaricin, Piperalin, Polyoxin,
Probenazol, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb, Propiconazole, Propineb,
Pyrazophos, Pyrifenox, Pyrimethanil, Pyroquilon,
Quintozen (PCNB), Quinoxifen,

Tebuconazol, Tecloftalam, Tecazen, Tetraconazol, Thiabendazol, Thicyofen, Thiophanat-methyl, Thiram, Tolclophos-methyl, Tolyfluanid, Triadimefon, Triadimenol, Triazoxid, Trichlamid, Tricyclazol, Tridemorph, Triflumizol, Triforin, Triticonazol, Validamycin A, Vinclozolin,

5 Zineb, Ziram,

8-tert.-Butyl-2-(N-ethyl-N-n-propyl-amino)-methyl-1,4-dioxa-spiro-[4,5]decan, N-(R)-[1-(4-Chlorphenyl)-ethyl]-2,2-dichlor-1-ethyl-3t-methyl-1r-cyclopropancarbonsäureamid (Diastereomerengemisch oder einzelne Isomere), [2-Methyl-1-[[[1-(4-methylphenyl)-ethyl]-amino]-carbonyl]-propyl]-carbaminsäure-1-methylethylester,

10 1-Methyl-cyclohexyl-1-carbonsäure-(2,3-dichlor-4-hydroxy)-anilid, 2-[2-(1-Chlor-cyclopropyl)-3-(2-chlorphenyl)-2-hydroxypropyl]-2,4-dihydro-[1,2,4]-triazol-3-thion,

1-(3,5-Dimethyl-isoxazol-4-sulfonyl)-2-chlor-6,6-difluor-[1,3]-dioxolo-[4,5-f]-

15 benzimidazol und

(5,6-Dihydro-1,4,2-dioxazin-3-yl)-{2-[[6-(2-chlor-phenoxy)-5-fluor-4-pyrimidinyl]-oxy]phenyl}-methanon-O-methyloxim.

Als Beispiele für Bakterizide seien genannt:

20 Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-Dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Octhilinin, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

Als Beispiele für Insektizide, Akarizide und Nematizide seien genannt:

25 Abamectin, Acephat, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Alphamethrin, Amitraz, Avermectin, AZ 60541, Azadirachtin, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin, Bacillus thuringiensis, 4-Bromo-2-(4-chlorphenyl)-1-(ethoxymethyl)-5-(trifluoromethyl)-1H-pyrrole-3-carbonitrile, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Betacyfluthrin, Bifenthrin, BPMC, Brofenprox, Bromophos A, Bufencarb, Buprofezin, Butocarb-
30 oxin, Butylpyridaben,

- Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, Chloetho-
carb, Chloretoxyfos, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, N-[(6-Chloro-
3-pyridinyl)-methyl]-N'-cyano-N-methyl-ethanimidamide, Chlorpyrifos, Chlorpyri-
fos M, Cis-Resmethrin, Clocythrin, Clofentezin, Cyanophos, Cycloprothrin, Cyflu-
5 thrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyromazin,
Deltamethrin, Demeton-M, Demeton-S, Demeton-S-methyl, Diafenthiuron, Diazi-
non, Dichlofenthion, Dichlorvos, Dicliphos, Dicrotophos, Diethion, Diflubenzuron,
Dimethoat,
Dimethylvinphos, Dioxathion, Disulfoton,
10 Edifenphos, Enamectin, Esfenvalerat, Ethiofencarb, Ethion, Ethofenprox, Ethopro-
phos, Etrimphos,
Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatinoxid, Fenitrothion, Fenobucarb, Fenothiocab,
Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyroximat, Fenthion, Fenvalerate,
Fipronil, Fluazinam, Fluazuron, Flucycloxuron, Flucythrinat, Flufenoxuron,
15 Flufenprox, Fluvalinate, Fonophos, Formothion, Fosthiazat, Fubfenprox,
Furathiocab,
HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox,
Imidacloprid, Iprobenfos, Isazophos, Isafenphos, Isoprocarb, Isoxathion, Ivermectin,
Lambda-cyhalothrin, Lufenuron,
20 Malathion, Mecarbam, Mevinphos, Mesulfenphos, Metaldehyd, Methacrifos, Metha-
midophos, Methidathion, Methiocab, Methomyl, Metolcarb, Milbemectin, Mono-
crotophos, Moxidectin,
Naled, NC 184, Nitenpyram,
Omethoat, Oxamyl, Oxydemethon M, Oxydeprofos,
25 Parathion A, Parathion M, Permethrin, Phenthoat, Phorat, Phosalon, Phosmet, Phos-
phamidon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos M, Pirimiphos A, Profenophos, Pro-
mecarb, Propaphos, Propoxur, Prothiophos, Prothoat, Pymetrozin, Pyrachlophos,
Pyridaphenthion, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyrimidifen, Pyriproxifen,
Quinalphos,
30 Salithion, Sebufos, Silafluofen, Sulfotep, Sulprofos,

Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimiphos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Terbam, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Thiafenox, Thiamethoxam, Thiodicarb, Thiofanox, Thiomethon, Thionazin, Thuringiensin, Tralomethrin, Transfluthrin, Triarathen, Triazophos, Triazuron, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb,
5 Vamidothion, XMC, Xylylcarb, Zetamethrin.

Als Beispiele für Herbizide seien genannt:

Anilide, wie z.B. Diflufenican und Propanil; Arylcarbonsäuren, wie z.B. Dichlorpicolinsäure, Dicamba und Picloram; Aryloxyalkansäuren, wie z.B. 2,4-D, 2,4-DB,
10 2,4-DP, Fluroxypyr, MCPA, MCPP und Triclopyr; Aryloxy-phenoxy-alkansäureester, wie z.B. Diclofop-methyl, Fenoxaprop-ethyl, Fluazifop-butyl, Haloxypromethyl und Quizalofop-ethyl; Azinone, wie z.B. Chloridazon und Norflurazon; Carbamate, wie z.B. Chlorpropham, Desmedipham, Phenmedipham und Propham; Chloracetanilide, wie z.B. Alachlor, Acetochlor, Butachlor, Metazachlor, Metolachlor,
15 Pretilachlor und Propachlor; Dinitroaniline, wie z.B. Oryzalin, Pendimethalin und Trifluralin; Diphenylether, wie z.B. Acifluorfen, Bifenox, Fluoroglycofen, Fomesafen, Halosafen, Lactofen und Oxyfluorfen; Harnstoffe, wie z.B. Chlortoluron, Diuron, Fluometuron, Isoproturon, Linuron und Methabenzthiazuron; Hydroxylamine, wie z.B. Alloxymid, Clethodim, Cycloxydim, Sethoxydim und Tralkoxydim;
20 Imidazolinone, wie z.B. Imazethapyr, Imazamethabenz, Imazapyr und Imazaquin; Nitrile, wie z.B. Bromoxynil, Dichlobenil und Ioxynil; Oxyacetamide, wie z.B. Mefenacet; Sulfonylharnstoffe, wie z.B. Amidosulfuron, Bensulfuron-methyl, Chlorimuron-ethyl, Chlorsulfuron, Cinosulfuron, Metsulfuron-methyl, Nicosulfuron, Primisulfuron, Pyrazosulfuron-ethyl, Thifensulfuron-methyl, Triasulfuron und Tribenuron-methyl;
25 Thiolcarbamate, wie z.B. Butylate, Cycloate, Diallylate, EPTC, Esprocarb, Molinate, Prosulfocarb, Thiobencarb und Triallate; Triazine, wie z.B. Atrazin, Cyanazin, Simazin, Simetryne, Terbutryne und Terbutylazin; Triazinone, wie z.B. Hexazinon, Metamitron und Metribuzin; Sonstige, wie z.B. Aminotriazol,
30 4-Amino-N-(1,1-dimethylethyl)-4,5-dihydro-3-(1-methylethyl)-5-oxo-1H-1,2,4-triazole-1-carboxamid, Benfuresate, Bentazone, Cinmethylin, Clomazone, Clopyralid,

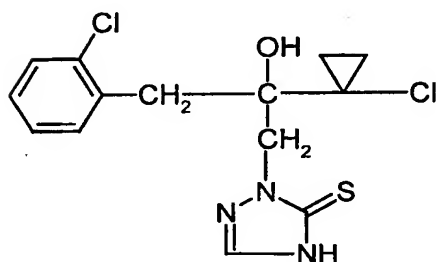
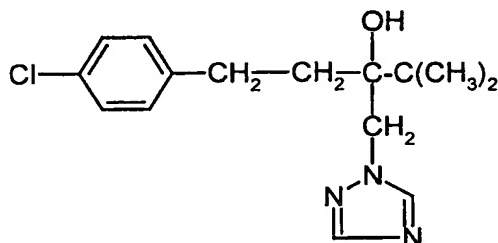
Difenzoquat, Dithiopyr, Ethofumesate, Fluorochloridone, Glufosinate, Glyphosate, Isoxaben, Pyridate, Quinchlorac, Quinmerac, Sulphosate und Tridiphane.

5 Als Beispiele für Pflanzenwuchsregulatoren seien Chlorcholinchlorid und Ethephon genannt.

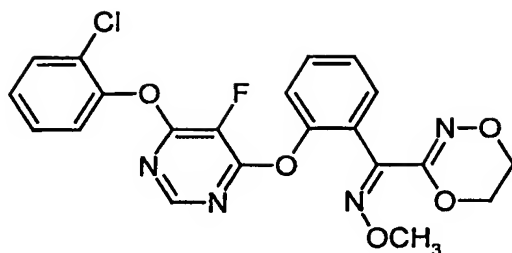
Als Beispiele für Pflanzennährstoffe seien übliche anorganische oder organische Dünger zur Versorgung von Pflanzen mit Makro- und/oder Mikronährstoffen genannt.

10 Als Beispiele für Repellents seien Diethyltolylamid, Ethylhexandiol und Butopyronoxyl genannt.

15 Als besonders bevorzugte Beispiele für Fungizide erwähnt seien die Wirkstoffe der Formeln



und



5

10

Weiterhin enthalten die erfindungsgemäßen Formulierungen 2-Ethyl-hexanol-alkoxylat der Formel (I). In dieser Formel geben die Zahlen 8 und 6 Durchschnittswerte an. Daher handelt es sich bei dem 2-Ethyl-hexanol-alkoxylat der Formel (I) um ein Substanzgemisch mit vorzugsweise 8 Propylenoxid- und 6 Ethylenoxid-Einheiten.

Das 2-Ethyl-hexanol-alkoxylat der Formel (I) ist bereits bekannt (vgl. EP-A 0 681 865).

15

Als Zusatzstoffe, die in den erfindungsgemäßen Formulierungen enthalten sein können, kommen alle üblichen Formulierungsmittel in Frage, wie z.B. organische Solventien, Emulgatoren, Dispergiermittel, Konservierungsmittel, Farbstoffe, Füllstoffe und auch Wasser.

20

Als organische Solventien kommen dabei alle üblichen organischen Lösungsmittel in Betracht, welche die eingesetzten agrochemischen Wirkstoffe gut lösen. Vorzugsweise genannt seien aliphatische und aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Toluol, Xylol, Solvesso®, Mineralöle, wie Testbenzin, Petroleum, Alkylbenzole und Spindelöl, weiterhin Tetrachlormethan, Chloroform, Methylchlorid und Dichlormethan, außerdem Ester, wie Ethylacetat, ferner Lactone, wie Butyrolacton, außerdem Lactame, wie N-Methylpyrrolidon, N-Octylpyrrolidon und

25

N-Methylcaprolactam, und auch Alkancarbonsäureamide, wie Decancarbonsäure-dimethylamid und Octancarbonsäure-dimethylamid, sowie Dimethylformamid.

5 Als Emulgatoren kommen übliche, in Formulierungen von agrochemischen Wirkstoffen vorhandene oberflächenaktive Substanzen in Frage. Beispielhaft genannt seien ethoxylierte Nonylphenole, Polyethylenglykolether von linearen Alkoholen, Umsetzungsprodukte von Alkylphenolen mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, weiterhin Fettsäureester, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfate, ethoxylierte Arylalkylphenole, wie zum Beispiel Tristyryl-phenol-ethoxylat mit durchschnittlich
10 16 Ethylenoxid-Einheiten pro Molekül, weiterhin ethoxylierte und propoxylierte Arylalkylphenole sowie sulfatierte oder phosphatierte Arylalkylphenol-ethoxylate bzw. -ethoxy- und -propoxylate.

Als Dispergiermittel kommen alle üblicherweise in Pflanzenschutzmitteln für diesen
15 Zweck eingesetzten Substanzen in Betracht. Vorzugsweise genannt seien natürliche und synthetische, wasserlösliche Polymere, wie Gelatine, Stärke und Cellulosederivate, insbesondere Celluloseester und Celluloseether, ferner Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure und Co-Polymerisate aus (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylsäureestern, und außerdem auch mit Alkalimetall-
20 hydroxid neutralisierte Co-Polymerisate aus Methacrylsäure und Methacrylsäureester.

Als Konservierungsmittel kommen alle üblicherweise für diesen Zweck in Pflanzenbehandlungsmitteln vorhandenen Substanzen in Betracht. Als Beispiele genannt
25 seien Preventol® und Proxel®.

Als Farbstoffe kommen alle für die Herstellung von Pflanzenschutzmitteln üblichen anorganischen oder organischen Farbstoffe in Frage. Beispielhaft genannt seien
30 Titandioxid, Farbruß, Zinkoxid und Blaupigmente.

Als Füllstoffe kommen alle üblicherweise für diesen Zweck in Pflanzenschutzmitteln eingesetzten Substanzen in Betracht. Vorzugsweise genannt seien anorganische Partikel, wie Carbonate, Silikate und Oxide mit einer mittleren Teilchengröße von 0,005 bis 5 µm, besonders bevorzugt von 0,02 bis 2 µm. Beispielfhaft erwähnt seien Siliziumdioxid, sogenannte hochdisperse Kieselsäure, Kieselgele, sowie natürliche und
5 synthetische Silikate und Alumosilikate.

Der Gehalt an den einzelnen Komponenten kann in den erfindungsgemäßen Formulierungen innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. So liegen die Konzentrationen
10

- an agrochemischen Wirkstoffen im allgemeinen zwischen 1 und 90 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 5 und 30 Gew.-%
- 15 - an 2-Ethyl-hexanol-alkoxylat der Formel (I) im allgemeinen zwischen 1 und 90 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 10 und 50 Gew.-% und
- an Zusatzstoffen im allgemeinen zwischen 0 und 98 Gew.%, vorzugsweise zwischen 20 und 85 Gew.-%.

20

Die Herstellung der erfindungsgemäßen agrochemischen Formulierungen erfolgt in der Weise, daß man die Komponenten in den jeweils gewünschten Verhältnissen miteinander vermischt. Handelt es sich bei dem agrochemischen Wirkstoff um eine Festsubstanz, so setzt man diesen im allgemeinen entweder in fein gemahlener Form
25 oder in Form einer Lösung oder Suspension in einem organischen Solvens ein. Ist der agrochemische Wirkstoff flüssig, so erübrigt sich häufig die Verwendung eines organischen Lösungsmittels. Es ist außerdem möglich, einen festen agrochemischen Wirkstoff in Form einer Schmelze einzusetzen.

Die Temperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem bestimmten Bereich variiert werden. Man arbeitet im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 0°C und 80°C, vorzugsweise zwischen 10°C und 60°C.

5 Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geht man im allgemeinen so vor, daß man 2-Ethylhexanol-alkoxylat der Formel (I) mit einem oder mehreren agrochemischen Wirkstoffen sowie gegebenenfalls mit Zusatzstoffen unter Rühren intensiv vermischt. Die Reihenfolge, in der die Komponenten miteinander vermischt werden, ist beliebig. In einer bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens
10 geht man jedoch so vor, daß man 2-Ethyl-hexanol-alkoxylat der Formel (I) mit einem oder mehreren agrochemischen Wirkstoffen sowie mit weiteren Zusatzstoffen vermischt und die so entstehende Vormischung in Wasser dispergiert, so daß man Emulsionen, Suspensionen oder Lösungen erhält.

15 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kommen übliche Geräte in Betracht, die zur Herstellung von agrochemischen Formulierungen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen agrochemischen Formulierungen können in den für Flüssigpräparate üblichen Zubereitungsformen entweder als solche oder nach vorherigem
20 Verdünnen mit Wasser ausgebracht werden, also z.B. als Emulsionen, Suspensionen oder Lösungen. Die Anwendung erfolgt dabei nach üblichen Methoden, also z.B. durch Verspritzen, Gießen oder Injizieren.

25 Die Aufwandmenge an den erfindungsgemäßen agrochemischen Formulierungen kann innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Sie richtet sich nach den jeweiligen agrochemischen Wirkstoffen und nach deren Gehalt in den Formulierungen.

30 Mit Hilfe der erfindungsgemäßen Formulierungen lassen sich agrochemische Wirkstoffe in besonders vorteilhafter Weise auf Pflanzen und/oder deren Lebensraum aus-

bringen. Dabei wird eine unerwünschte Schaumbildung sowohl beim Verdünnen der Konzentrate mit Wasser als auch beim Verspritzen weitestgehend vermieden. Außerdem ist die Kristallisationsneigung fester Wirkstoffe herabgesetzt und die biologische Wirksamkeit der aktiven Komponenten wird im Vergleich zu herkömmlichen

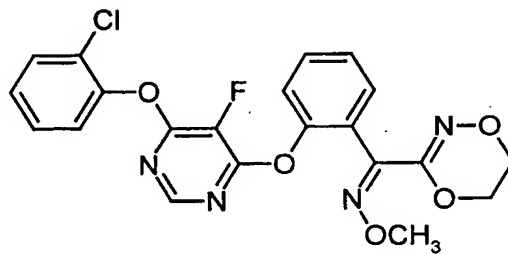
5 Formulierungen gesteigert.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele veranschaulicht.

Herstellungsbeispiele

Beispiel 1

- 5 Zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Formulierung werden 10 g an Wirkstoff der Formel

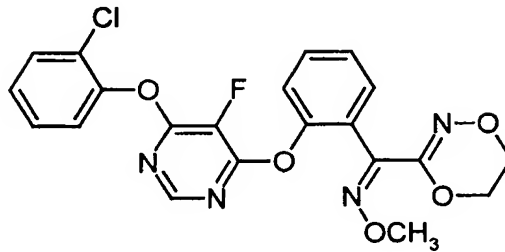


- 10 zunächst mit
- 40 g Butyrolacton und dann mit
- 50 g 2-Ethyl-hexanol-alkoxylat der Formel (I)
- 15 bei Raumtemperatur unter Rühren vermischt. Nach beendeter Zugabe wird noch 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Man erhält auf diese Weise eine homogene Lösung.

Beispiel 2

Zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Formulierung werden 10 g an Wirkstoff der Formel

5



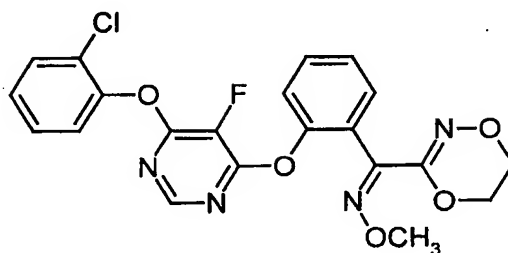
zunächst mit

- 10 35 g Butyrolacton und dann mit
35 g 2-Ethyl-hexanol-alkoxylat der Formel (I) und
20 g Tristyryl-phenol-ethoxylat mit durchschnittlich 16 Ethylenoxid-Einheiten pro Molekül
- 15 bei Raumtemperatur unter Rühren vermischt. Nach beendeter Zugabe wird noch 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Man erhält auf diese Weise eine homogene Lösung.

Vergleichsbeispiel I

Zur Herstellung einer herkömmlichen Formulierung werden 10 g an Wirkstoff der Formel

5



zunächst mit

10 70 g Butyrolacton und dann mit
20 g Tristyryl-phenol-ethoxylat mit durchschnittlich 16 Ethylenoxid-Einheiten pro Molekül

bei Raumtemperatur unter Rühren vermischt. Nach beendeter Zugabe wird noch 30
15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Man erhält auf diese Weise eine homogene Lösung.

Verwendungsbeispiele

Beispiel A

Erysiphe-Test (Gerste)/protektiv

5

Zur Herstellung einer anwendungsfertigen Wirkstoffzubereitung verdünnt man jeweils das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

10

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit besprüht man junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge.

1 Tag nach der Spritzung werden die Pflanzen mit Sporen von Erysiphe graminis f.sp. hordei bestäubt.

15

Die Pflanzen werden in einem Gewächshaus bei einer Temperatur von ca. 18°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 80 % aufgestellt, um die Entwicklung von Mehltaupusteln zu begünstigen.

20

7 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, daß kein Befall beobachtet wird.

25

Formulierungen, Aufwandmengen an Wirkstoff und Versuchsergebnisse gehen aus den folgenden Tabellen hervor.

Tabelle A-1**Erysiphe-Test (Gerste) / protektiv**

Formulierung gemäß Beispiel	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %
<u>Bekannt:</u>		
(I)	62,5	76
<u>Erfindungsgemäß:</u>		
(1)	62,5	90

5

Tabelle A-210 **Erysiphe-Test (Gerste) / protektiv**

Formulierung gemäß Beispiel	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %
<u>Bekannt:</u>		
(I)	62,5	72
<u>Erfindungsgemäß:</u>		
(2)	62,5	89

Beispiel B**Erysiphe-Test (Weizen)/kurativ**

5 Zur Herstellung einer anwendungsfertigen Wirkstoffzubereitung verdünnt man jeweils das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

10 Zur Prüfung auf kurative Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit Sporen von Erysiphe graminis f.sp. tritici bestäubt. 48 Stunden nach der Inokulation werden die Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht.

Die Pflanzen werden in einem Gewächshaus bei einer Temperatur von ca. 18°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 80 % aufgestellt, um die Entwicklung von Mehltaupusteln zu begünstigen.

15 7 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, daß kein Befall beobachtet wird.

20 Formulierungen, Aufwandmengen an Wirkstoff und Versuchsergebnisse gehen aus den folgenden Tabellen hervor.

Tabelle B-1**Erysiphe-Test (Weizen) / kurativ**

Formulierung gemäß Beispiel	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %
<u>Bekannt:</u>		
(I)	62,5	38
<u>Erfindungsgemäß:</u>		
(1)	62,5	86

5

Tabelle B-210 **Erysiphe-Test (Weizen) / kurativ**

Formulierung gemäß Beispiel	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %
<u>Bekannt:</u>		
(I)	62,5	60
<u>Erfindungsgemäß:</u>		
(2)	62,5 250 ppm	77

Beispiel C**Leptosphaeria nodorum-Test (Weizen)/kurativ**

5 Zur Herstellung einer anwendungsfertigen Wirkstoffzubereitung verdünnt man jeweils das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

10 Zur Prüfung auf kurative Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit einer Konidien-Suspension von *Leptosphaeria nodorum* besprüht. Die Pflanzen verbleiben 48 Stunden bei 20°C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit in einer Inkubationskabine und werden dann mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht.

15 Die Pflanzen werden im Gewächshaus bei einer Temperatur von ca. 22°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 80 % aufgestellt.

10 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, daß kein Befall beobachtet wird.

20 Formulierungen, Aufwandmengen an Wirkstoff und Versuchsergebnisse gehen aus der folgenden Tabelle hervor.

Tabelle C**Leptosphaeria nodorum-Test (Weizen) / kurativ**

Formulierung gemäß Beispiel	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %
<u>Bekannt:</u> (I)	62,5	87
<u>Erfindungsgemäß:</u> (1)	62,5	100

Beispiel D**Pyrenophora teres-Test (Gerste)/kurativ**

5 Zur Herstellung einer anwendungsfertigen Wirkstoffzubereitung verdünnt man jeweils das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

10 Zur Prüfung auf kurative Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit einer Konidien-Suspension von *Pyrenophora teres* besprüht. Die Pflanzen verbleiben 48 Stunden bei 20°C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit in einer Inkubationskabine. Anschließend werden die Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwand-

menge besprüht.

15 Die Pflanzen werden in einem Gewächshaus bei einer Temperatur von ca. 20°C und relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 80 % aufgestellt.

7 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, daß kein Befall beobachtet wird.

20 Formulierungen, Aufwandmengen an Wirkstoff und Versuchsergebnisse gehen aus der folgenden Tabelle hervor.

Tabelle D**Pyrenophora teres-Test (Gerste)/kurativ**

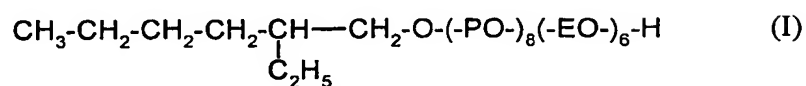
Formulierung gemäß Beispiel	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %
<u>Bekannt:</u> (I)	62,5	54
<u>Erfindungsgemäß:</u> (I)	62,5	73

Patentansprüche

1. Agrochemische Formulierungen, bestehend aus

5 a) mindestens einem agrochemischen Wirkstoff,

b) 2-Ethyl-hexanol-alkoxylat der Formel



10

worin

P für $\text{-CH}_2\text{-}\underset{\text{CH}_3}{\text{CH-}}$ steht,

15

E für $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ steht und

die Zahlen 8 und 6 Durchschnittswerte darstellen,

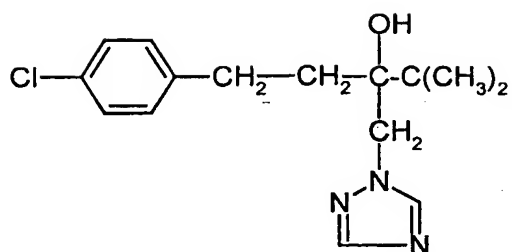
und

20

c) gegebenenfalls Zusatzstoffen.

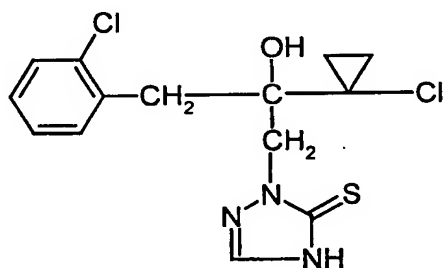
2. Agrochemische Formulierungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß als agrochemischer Wirkstoff die Verbindung der Formel

25



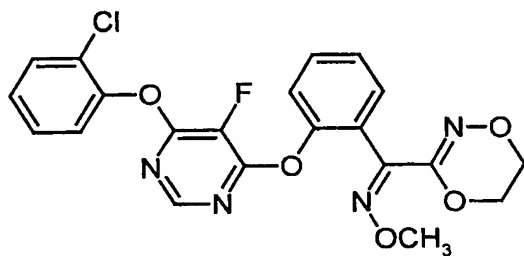
enthalten ist.

- 5 3. Agrochemische Formulierungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als agrochemischer Wirkstoff die Verbindung der Formel



10 enthalten ist.

4. Agrochemische Formulierungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als agrochemischer Wirkstoff die Verbindung der Formel



15

enthalten ist.

5. Verfahren zur Herstellung von agrochemischen Formulierungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
- mindestens einen agrochemischen Wirkstoff
 - mit 2-Ethyl-hexanol-alkoxylat der Formel (I) sowie
 - gegebenenfalls mit Zusatzstoffen
- vermischt.
6. Verwendung von agrochemischen Formulierungen gemäß Anspruch 1 zur Applikation der enthaltenen agrochemischen Wirkstoffe auf Pflanzen und/oder deren Lebensraum.

5

10

15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. .tional Application No

PCT/EP 99/09528

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A01N25/30 A01N43/653 A01N43/88 //(A01N43/653,25:30),
(A01N43/88,25:30)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 681 865 A (BAYER AG) 15 November 1995 (1995-11-15) cited in the application page 3, line 1 - line 4 page 3, line 20 -page 4, line 12 page 4, line 24 page 5, line 40 page 6, line 14	1,5,6
A	GB 2 269 102 A (SHELL INT RESEARCH) 2 February 1994 (1994-02-02) page 1, line 9 -page 2, line 7 page 3, line 4 - line 31 -/-	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 March 2000

Date of mailing of the international search report

06/04/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Lamers, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. l. Application No.

PCT/EP 99/09528

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 98 35553 A (HARTMANN FRANK DIRK JOZEF ;REEKMANS STEVEN IRENE JOZEF (BE); AUDA) 20 August 1998 (1998-08-20) page 1, paragraph 2 page 1, paragraph 4 page 2, paragraph 3 page 9	1-6
A	WO 97 04653 A (BASF CORP ;BASF AG (DE)) 13 February 1997 (1997-02-13) page 1, line 6 - line 11 page 2, line 6 -page 3, line 3	1-6
A	EP 0 355 759 A (BASF AG) 28 February 1990 (1990-02-28) page 2, line 19 - line 37 page 7; table 1	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/09528

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0681865	A	15-11-1995	DE 4416303 A	16-11-1995
			JP 7308561 A	28-11-1995
			US 5705476 A	06-01-1998
GB 2269102	A	02-02-1994	DE 4325558 A	03-02-1994
			FR 2694161 A	04-02-1994
			JP 6087704 A	29-03-1994
WO 9835553	A	20-08-1998	AU 6222698 A	08-09-1998
			EP 0959681 A	01-12-1999
			ZA 9801030 A	14-08-1998
WO 9704653	A	13-02-1997	US 5629260 A	13-05-1997
			AU 713239 B	25-11-1999
			AU 6657496 A	26-02-1997
			CA 2177526 A	27-01-1997
			EP 0851729 A	08-07-1998
EP 0355759	A	28-02-1990	JP 2174707 A	06-07-1990

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. Sonstiges Aktenzeichen

PCT/EP 99/09528

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 A01N25/30 A01N43/653 A01N43/88 //(A01N43/653,25:30),
(A01N43/88,25:30)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 681 865 A (BAYER AG) 15. November 1995 (1995-11-15) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 1 - Zeile 4 Seite 3, Zeile 20 -Seite 4, Zeile 12 Seite 4, Zeile 24 Seite 5, Zeile 40 Seite 6, Zeile 14	1,5,6
A	GB 2 269 102 A (SHELL INT RESEARCH) 2. Februar 1994 (1994-02-02) Seite 1, Zeile 9 -Seite 2, Zeile 7 Seite 3, Zeile 4 - Zeile 31	1-6
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindertlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindertlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

30. März 2000

Abschließdatum des Internationalen Recherchenberichts

06/04/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 6818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lamers, W

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. .tionales Aktenzeichen

PCT/EP 99/09528

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>WO 98 35553 A (HARTMANN FRANK DIRK JOZEF ;REEKMANS STEVEN IRENE JOZEF (BE); AUDA) 20. August 1998 (1998-08-20) Seite 1, Absatz 2 Seite 1, Absatz 4 Seite 2, Absatz 3 Seite 9</p>	1-6
A	<p>WO 97 04653 A (BASF CORP ;BASF AG (DE)) 13. Februar 1997 (1997-02-13) Seite 1, Zeile 6 - Zeile 11 Seite 2, Zeile 6 -Seite 3, Zeile 3</p>	1-6
A	<p>EP 0 355 759 A (BASF AG) 28. Februar 1990 (1990-02-28) Seite 2, Zeile 19 - Zeile 37 Seite 7; Tabelle 1</p>	1-6

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/09528

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0681865	A	15-11-1995	DE	4416303 A	16-11-1995
			JP	7308561 A	28-11-1995
			US	5705476 A	06-01-1998
GB 2269102	A	02-02-1994	DE	4325558 A	03-02-1994
			FR	2694161 A	04-02-1994
			JP	6087704 A	29-03-1994
WO 9835553	A	20-08-1998	AU	6222698 A	08-09-1998
			EP	0959681 A	01-12-1999
			ZA	9801030 A	14-08-1998
WO 9704653	A	13-02-1997	US	5629260 A	13-05-1997
			AU	713239 B	25-11-1999
			AU	6657496 A	26-02-1997
			CA	2177526 A	27-01-1997
			EP	0851729 A	08-07-1998
EP 0355759	A	28-02-1990	JP	2174707 A	06-07-1990